Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/002726

International filing date: 27 October 2004 (27.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR

Number: 10-2003-0100351

Filing date: 30 December 2003 (30.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 11 November 2004 (11.11.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)





This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호 : 특허출원 2003년 제 0100351 호

Application Number 10-2003-0100351

출 원 년 월 일 : 2003년 12월 30일 Date of Application DEC 30, 2003

출원 인 : 제일모직주식회사

Applicant(s) CHEIL INDUSTRIES INC.

2004 년 11 월 15 일

특 허 청 분 COMMISSIONER 【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0006

【제출일자】 2003.12.30

【발명의 명칭】 전지용 비수전해액

【발명의 영문명칭】 Nonqueous Electrolyte for Battery

【출원인】

【명칭】 제일모직 주식회사

【출원인코드】 1-1998-003453-2

【대리인】

【성명】 김학제

【대리인코드】 9-1998-000041-0

【포괄위임등록번호】 2001-023814-0

【대리인】

【성명】 문혜정

【대리인코드】 9-1998-000192-1

【포괄위임등록번호】 2001-023815-7

【발명자】

【성명의 국문표기】 전종호

【성명의 영문표기】 JEON, Jong Ho

【주민등록번호】 760820-1017924

【우편번호】 471-743

【주소】 경기도 구리시 인창동 주공아파트 210-904

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김학수

【성명의 영문표기】 KIM, Hak Soo

【주민등록번호】 680324-1691018

【우편번호】 705-824

【주소】 대구광역시 남구 대명4동 3010-24번지 4/1

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김종섭

【성명의 영문표기】KIM, Jong Seob【주민등록번호】610203-1822423

【우편번호】 305-728

【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 109동 1208호

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규

정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인

김학제 (인) 대리인

문혜정 (인)

【수수료】

【기본출원료】 18 면 29,000 원

 【가산출원료】
 0
 면
 0
 원

 【우선권주장료】
 0
 건
 0
 원

【심사청구료】 4 항 237,000 원

【합계】 266,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 유기용매 및 리튬염으로 이루어진 리튬 전지용 비수전해액에 있어서하기 화학식 1의 벤젠 치환된 포스페이트 유도체를 0.1 내지 10 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 전지용 비수전해액에 관한 것으로, 본 발명의 비수전해액을 이용한 전지는 별도의 보호 회로 또는 보호 소자 없이도 과충전시 폭발/발화 현상이 발생하지 않아 전지팩의 소형화 및 저비용화에 유리한 이점을 갖는다.

[화학식 1]

상기 식에서, R은 할로겐 치환된 탄소수 C1 ~ C8의 알킬 또는 알릴화합물, 또는 비치환된 탄소수 C1 ~ C8의 알킬 또는 알릴화합물이고, n은 1~3의 정수이다.

【대표도】

도 1a

【색인어】

리튬전지, 비수전해액, 유기용매, 리튬염, 벤젠 치환된 포스페이트, 충방전수명성능, 고온안정성, 과충전

【명세서】

【발명의 명칭】

전지용 비수전해액 {Nonqueous Electrolyte for Battery}

【도면의 간단한 설명】

도 1a는 비교예의 비수전해액을 적용한 전지의 과충전 결과를 도시한 그래프이고, 도 1b 및 1c는 본 발명의 비수전해액을 이용한 전지의 과충전 결과를 도시한 그래프이며,

도 2는 본 발명의 비수전해액을 이용한 전지와 비교예의 비수전해액을 적용한 전지의 충방전 수명 성능을 비교 도시한 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- 본 발명은 전지용 비수전해액에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유기용매 및 리튬염으로 이루어진 리튬 전지용 비수전해액에 있어서 벤젠 치환된 포스페이트(Phosphate)유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 과충전시 안정성이 뛰어난 전지용 비수전해액에 관한 것이다.
- <5> 리튬 2차전지는 에너지 밀도가 높고 자기방전률이 낮으며 경량이라는 장점을 가지고 있어, 노트북 컴퓨터, 켐코더, 휴대폰 등의 박형 및 경량화가 요구되는 휴대전자기

기의 고성능 에너지원으로 각광 받고 있다. 이러한 리튬 2차전지는 일반적으로 양극활물질로는 리튬 금속 혼합 산화물을 사용하고, 음극 재료로는 탄소 재료 또는 금속리튬 등을 사용한다. 리튬 전지는 통상 높은 압력으로 설계되므로 전해액으로는 높은 전압에서도 견딜 수 있는 유기용매, 즉 비수전해액을 사용하는데, 주로 유기용매에 리튬염을 용해시킨 것이 사용된다.

- 리튬 전지용의 전해액은, 리튬 음극에 대하여 안정한 것이 필요하지만, 열역 학적으로 리튬에 대하여 안정한 용매는 존재하지 않는다고 말해지고 있고, 실제로는 초기충전시 음극에 대해 전해액이 분해하여, 이 반응 생성물이 리튬 표면에 이온 전도성 보호막, 즉, SEI (Solid Electrolyte Interface)를 형성하고, 전극과 전해액과의 반응을 억제시키기 때문에 안정화되는 것이라고 생각되어 왔다.
- 그러나, 이와 같은 비수전해질 이차전지에 있어서 전자기기의 전원회로나 충 전장치가 고장나고 과충전 상태가 된 경우, 전지 내로 이상한 발열이 생기고, 극단적 인 경우는 전지의 파손이나 발화가 발생할 수 있다. 이와 같이 전지의 과충전 등 비정상적인 작동시 전지가 열 폭주를 일으키지 않도록 효과적으로 발열을 억제하고, 전지의 안정성을 확보하는 것이 중요한 과제가 되어 왔다.
- ** 과충전시 전지의 파열, 발화 방지 방법으로는 충전기에 의한 충전 전압의 제어를 행한 방법이 주류로 되어 왔다. 그러나, 현재 상태로서는 보호회로, 보호소자의 이용은, 전지팩의 소형화 및 저비용화에 큰 제약을 주기 때문에 보호회로, 보호소자 없이 안정성을 확보하는 방법이 요구되고 있다. 이 밖에도 과전류 발생시 기체의 생성에 의해 전류의 흐름을 차단하거나 격리막의 융합에 의해 과충전 전류를 차단

하는 방법 등의 방법이 제안되어 있으나, 아직까지 만족할 만한 과충전 보호 메가니즘은 실현되지 않고 있다.

- 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 일본특개평7-302614호, 일본특개평 9-50822호, 일본특개평9-106835호, 일본특허 제2939469호 등에는 리튬이차전지의 전 해액 중에 첨가제로서 소량의 방향족 화합물을 첨가하여, 전지의 과충전에 대하여 안 정성을 확보하는 방법이 제안되어 있다.
- 지적으로, 일본특개평7-302614호 및 일본특개평9-50822호에서는, 전해액중에 첨가 제로서 분자량 500 이하의 이차전지의 만충전시의 정극 전위 이상에서 가역성 산화환원 전위를 가지며, π 전자궤도를 갖는 애니솔(Anisole) 등의 유기 저분자 화합물의 사용을 제안하고 있다. 이러한 유기 저분자 화합물은 산화환원 시약(redox shuttle)으로 작용하여 정극과 부극 사이에서 과충전 전류를 소비함으로써 보호기구가 성립한다고 제안하고 있다.
- 한편 일본특개평9-106835호는 바이페닐, 3-클로로티오펜 및 퓨란과 같은 방향족 화합물들이 과충전 상태의 전압에서 중합반응을 시작하여 전지의 내부 저항을 증가시킴으로써 과충전시 전지를 보호하는 방법을 제안하고 있다.
- 기2> 그러나 일본특개평7-302614호 및 일본특개평9-50822호로 제안된 애니솔(Anisole)은 과충전시에는 확실하게 산화환원 시약으로 기능을 하지만, 일반적인 전지 사용전압 범위 내에서 반응해 버리고, 이로 인해 방전용량의 사이클 특성에 악영향을 미치는 무제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <13> 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제점을 극복하는 것으로 본 발명의 목적은 전지의 과충전시 폭발/발화 현상의 발생을 억제할 수 있는 전지용 비수전해액을 제공하는 것 이다.
- 전 보 발명의 다른 목적은 전지 특성에 영향을 주지 않고 열 폭주를 일으키지 않도록 효과적으로 발열을 억제하고, 전지의 신뢰성 및 안정성을 확보할 수 있는 전지용 비수전해액을 제공하는 것이다.
- <15> 본 발명의 또 다른 목적은 별도의 보호회로 또는 보호소자 없이 전지의 과충전에 의한 열폭주를 방지하여 전지팩의 소형화 및 저비용화를 이룰 수 있는 전지용 비수전해액을 제공하는 것이다.
- <16>즉 본 발명은 유기용매 및 리튬염으로 이루어진 리튬 전지용 비수전해액에 있어서 벤젠 치환된 포스페이트 유도체를 0.1 내지 10 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 전지용 비수전해액을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <17> 이하에서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <18> 본 발명의 비수전해핵은 유기용매 및 리튬염으로 이루어진 리튬 전지용 비수전해액으로 하기 화학식 1의 벤젠 치환된 포스페이트 유도체를 0.1 내지 10 중량% 포함하는 것을 특징으로 한다.

<19>【화학식 1】

- <20> 상기 식에서, R은 할로겐 치환된 탄소수 C1 ~ C8의 알킬 또는 알릴화합물 또는 비치환된 한된 탄소수 C1 ~ C8의 알킬 또는 알릴화합물이고, n은 1~3의 정수이다.
- <21> 본 발명에서 벤젠 치환된 포스페이트(Phosphate) 유도체의 첨가량은 비수 전해액에 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 ~ 5 중량%이다. 본 발명에서 벤젠 치환된 포스페이트 유도체의 첨가량이 0.1 중량% 미만이면 본 발명에서 의도하는 과충전시 안 정성 효과를 충분하게 수득할 수 없고, 이와 반대로 벤젠 치환된 포스페이트 유도체의 참가량이 10중량%를 초과하더라도 과충전시 안정성이 사용량에 비례하여 증가하는 것이 아니기 때문에 본 발명에서 벤젠 치환된 포스페이트 유도체의 첨가량은 상기범위 내인 것이 바람직하다.
- 기존의 리튬이차전지의 양극 활물질로는 중량당의 용량이 큰 것으로, 주로 층상 리튬코발트산화물 (LiCoO₂), 리튬니켈산화물 (LiNiO₂) 혹은 리튬망간산화물(LiMn₂O₄) 등이 사용되고 있지만, 이들은 과충전 상태에서 리튬이온 대부분이 탈리상태에 있어 상당히 불안정하게 되고, 전해액과 급격한 분해 발열반응을 일으키거나, 음극상에 리튬금속을 석출시켜, 최악의 경우 전지의 파열, 발화를 일으킬 수 있다. 본 발명은

벤젠 치화된 포스페이트 유도체를 비수전해액에 첨가함으로써 과충전시 발생되는 안 정성 문제를 해결하는 것이다.

- 본 발명에서 사용가능한 비수전해액의 유기용매로는 예를들면 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, ɣ-부틸로락톤 등의 환상 카보네이트 화합물 (Cyclic carbonate), 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 에틸프로필카보네이트 등의 선형 카보네이트 화합물(Linear carbonate), 프로필아세테이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 메틸프로피온산, 에틸프로피온산 등을 들 수 있다. 본 발명에서 유기 용매는 바람 직하게 환형 탄산염계 유기용매(예컨대, 탄산 에틸렌 및 탄산프로필렌)와 선형 탄산염계 유기용매 (예컨대, 탄산디에틸, 탄산데틸메틸, 탄산메틸프로필)를 2종 이상 혼합하여 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 바람직한 유기 용매의 예는 탄산에틸렌과 탄산디메틸을 혼합한 것이다.
- <24> 상술한 유기용매 이외에도, 필요에 따라 아세트산프로필, 아세트산메틸, 아세트산에 틸, 아세트산부틸, 프로피온산메틸 및 프로피온산에틸 등으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상을 추가로 혼합하여 사용할 수도 있다. 각 군으로부터 선택된 유기용매의 혼합비는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 아니하며, 통상의 리튬 전지용 비수전해액 제조시의 혼합비를 따른다.
- <25> 한편, 본 발명의 비수전해액에 포함되는 리튬염으로는 LiPF₆, LiC10₄,

LiAsF₆, LiBF₄, LiN(C₂F₅SO₃)₂ 등으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상을 사용하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 LiPF₆를 사용한다. 본 발명에서 리튬염의 농도는 바람직하게 0.8 ~ 2 M 범위인데, 리튬염의 농도가 0.8 M 미만이면 전해액의 전도도가 낮아짐으로써 전해액 성능이 저하되고, 2 M을 초과하는 경우 저온에서 점도 증가로 인해 저온 성능이 저하된다.

- ②6> 본 발명의 전지용 비수전해액을 사용하여 통상의 방법에 따라 리튬 전지를 제조할수 있으며, 이와 같이 제조된 리튬 전지는 기존의 비수 전해액을 사용 한 전지보다 전기화학적 안정성이 높기 때문에, 과충전시 안전성이 우수하다.
- <27> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예 1

<28>

<29> 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC)를 1:1:1의 비율로 혼합한 용매에 용질로 LiPF₆를 1M 용해시킨 것을 기본 전해액으로 하고, 이러 한 기본 전해액에 벤젠 치환된 포스페이트 유도체(n=1, R=CH₃)를 1 중량%를 첨가하여 최종 비수전해액을 수득하였다. 이와 같이 하여 제조된 전지용 비수전해액을 이용 하여 각형 423048 전지를 제조하되, 음극 활물질로는 흑연을 사용하였고, 결착제로 불화비닐리덴수지(PVDF)를 사용하였다. 양극 활물질로는 LiCoO₂를 사용하였고 결착 제로 PVDF를 사용하였으며 도전제로 아세틸렌블랙을 사용하였다. 이와 같이 하여 제조된 전지의 1.0C-rate 10V 과충전 실험을 행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<30> <u>실시예 2</u>

《의》에틸렌카보네이트(EC),에틸메틸카보네이트(EMC),디에틸카보네이트(DEC)를 1:1:1의 비율로 혼합한 용매에 용질로서 LiPF₆를 1M 용해시킨 기본 전해액에 벤젠 치환된 포 스페이트 유도체(n=1, R=CH₃)을 3중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 전지를 수득하고, 그와 같이 하여 수득된 전지의 과충전 실험을 행하여 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

<32> <u>실시예 3</u>

에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC)를 1:1:1의 비율로 혼합한 용매에 용질로서 LiPF₆를 1M 용해시킨 기본 전해액에 벤젠 치환된 포 스페이트 유도체(n=1, R=CH₃)을 5 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하 게 실시하여 전지를 수득하고, 그와 같이 하여 수득된 전지의 과충전 실험을 행하여 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

<34> 실시예 4

③5> 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC)를 1:1:1의 비율로 혼합한 용매에 용질로서 LiPF₆를 1M 용해시킨 기본 전해액에 벤젠 치환된 포 스페이트 유도체 (n=2, R=CH₃)을 1 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 전지를 수득하고, 그와 같이 하여 수득된 전지의 과충전 실험을 행하여 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

<36> <u>실시예 5</u>

37> 에틸렌카보네이트 (EC), 에틸메틸카보네이트 (EMC), 디에틸카보네이트 (DEC)를 1:1:1의 비율로 혼합한 용매에 용질로서 LiPF₆를 1M 용해시킨 기본 전해액에 벤젠 치환된 포 스페이트 유도체 (n=2, R=CH₃)을 3 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하 게 실시하여 전지를 수득하고, 그와 같이 하여 수득된 전지의 과충전 실험을 행하여 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

<38> <u>실시예 6</u>

에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC)를 1:1:1의 비율로 혼합한 용매에 용질로서 LiPF₆를 1M 용해시킨 기본 전해액에 벤젠 치환된 포 스페이트 유도체(n=2, R=CH₃)을 5 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하 게 실시하여 전지를 수득하고, 그와 같이 하여 수득된 전지의 과충전 실험을 행하여 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

<40> 비교예

(41) 벤젠 치환된 포스페이트 유도체를 첨가하지 않고 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC)를 1:1:1의 비율로 혼합한 용매에 용질로서 LiPF6를 1M 용해시킨 기본 전해액을 이용하여 전지를 제조하고 그와 같이 하여 수득 된 전지의 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

<42> 【張 1】

비교예와 실시예의 과충전 결과

	화성충전 (mAh)	화성방전 (mAh)	화성효율 (%)	1C-rate 과중전
실시예 1	723.8	646.4	89.3	이상 없음
실시예 2	720.9	640.2	88.8	이상 없음
실시예 3	716.5	629.8	87.9	이상 없음
실시예 4	722.8	646.9	89.5	이상 없음
실시예 5	721.1	642.5	89.1	이상 없음
실시예 6	720.3	636.0	88.3	이상 없음
비교예	725.1	651.1	89.8	폭발-발화

<43> 전지 성능 평가 방법

- *화성충방전: 초기 전지의 충방전 실험에서 0.2C-rate의 정전류/정전압으로 4.2V까지 충전하였을 때의 용량을 화성충전 용량으로 하였고, 0.2C-rate의 정전류로 3V까지 방전하였을 때의 용량을 화성방전 용량으로 하였다.
- *1C-rate 10V 과충전 : 만충전(Fully-charged state) 전지를 1C-rate의 정전류 (Constant current)로 10V까지 충전하고 10V 도달 후 정전압(Constant Voltage)으로 2시간 30분동안 충전하였다. 과충전 실험 동안 전지의 폭발 또는 발화의 현상이 발생하지 않으면 과충전 방지에 효과가 있는 것으로 볼 수 있다.

도 1a는 비교예의 전지용 비수전해액을 적용한 전지의 과충전 특성을 그래프로 도시한 것이고, 도 1b 및 도 1c는 각각 실시예 1 및 실시예 4의 비수전해액을 적용한 전지의 과충전 특성을 그래프로 비교한 것이다. 본 발명의 비수전해액을 적용한 전지 (도 1b 및 도 1c)는 과충전 실험에서 비교예(도 1a)의 비수전해액을 적용한 전지에 비해 과충전시 안정성이 우수하다. 도 2는 본 발명에 의한 비수전해액을 적용한 전지와 비교예의 비수전해액을 적용한 전지의 충방전 사이클 성능을 그래프로 비교한 것이다. 도 2에 나타나는 바와 같이, 본 발명의 비수전해액을 적용한 전지가 비교예의 전지에 비하여 전지의 수명 특성이 우수하다.

【발명의 효과】

<46>

47> 본 발명의 비수전해액을 적용한 전지는 과충전시 열폭주에 의한 발화 또는 폭발 현상이 발생하지 않아 전지의 신뢰성 및 안정성이 우수하고, 과충전 및 과방전을 막는 별도의 보호회로 또는 보호소자에 의존하지 않고도 매우 뛰어난 과충전 안정성을 시현하므로 전지팩의 소형화 및 저비용화에 매우 유리한 이점을 갖는다. 따라서 본 발명의 비수전해액을 이용함으로써 소형, 경량이며 수명이 길고 제조 비용이 저렴하며 에너지 밀도가 높은 전지를 제조할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

유기용매 및 리튬염으로 이루어진 리튬 전지용 비수전해액에 있어서 하기 화학식 1의 벤젠 치환된 포스페이트 유도체를 0.1 내지 10 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 전지용 비수전해액.

[화학식 1]

상기 식에서, R은 할로겐 치환된 탄소수 C1 ~ C8의 알킬 또는 알릴화합물, 또는 비치환된 탄소수 C1 ~ C8의 알킬 또는 알릴화합물이고, n은 1~3의 정수이다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 비수전해액의 용매는 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 디메틸카보네이트(DMC),디에틸카보네이트(DEC),에틸메틸카보네이트(EMC), 플루오로벤젠(FB)로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 종류 또는 2 종류 이상의 혼합유기용매인 것을 특징으로 하는 전지용 비수전해액.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄,, LiN(C₂F₅SO₃)₂,

 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ 로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2 종류 이상

이며, 전해액 중 리튬염의 농도는 0.8 ~ 2 M인 것을 특징으로 하는 전지용 비수전해액.

【청구항 4】

양극, 음극, 및 전해액을 포함하는 전지로서, 상기 전해액으로 제 1항의 비수전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.









